Über die Kondensation der drei Phtalaldehyde mit nitrierten Toluolen und die Darstellung von Di-isatogenen

---

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der Philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Eberhard Wolff

aus Riehen (Kanton Basel-Stadt)

BASEL

Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A.G.

1936

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546702_0098

Über die Kondensation der drei Phtalaldehyde mit nitrierten Toluolen und die Darstellung von Di-isatogenen

---

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der Philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Eberhard Wolff

aus Riehen (Kanton Basel-Stadt)

BASEL

Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A.G.

1936

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *P. Ruggli* und Dr. *H. Rupe*.

Basel, den 20. Februar 1936.

Prof. Dr. *A. L. Bernoulli*,
Dekan.

Herrn *Eberhard Wolff* wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 20. Februar 1936 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel

„*Über die Kondensation der drei Phtal-aldehyde mit nitrierten Toluolen und die Darstellung von Di-isatogenen*“

kann eingesehen oder entliehen werden

1. im Chemischen Institut der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

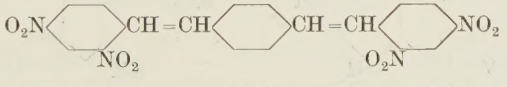
Sonderabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XIX
Fasciculus Primus, 1936

Über die Kondensation der drei Phtal-aldehyde mit nitrierten Toluolen und die Darstellung von Di-isatogenen

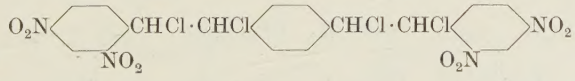
Von Verbindungen, die zwei Isatogen-Gruppen in der Molekel enthalten, ist bisher nur das Di-isatogen[1]) von *A. von Baeyer* bekannt. Die früher von uns geprüfte weitere Möglichkeit, mit einem Benzolkern zwei isatogenartige Pyrrolringe direkt zu kondensieren, führte zu einem Isatogen-indoxyl[2]).

In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir die Synthese von Di-isatogenen, in denen die beiden Isatogen-Gruppen durch eine dazwischengelagerte Phenylen-Brücke getrennt sind. Die in dieses Gebiet führende Reaktion ist die Kondensation von Dinitrotoluol mit aromatischen Di-aldehyden mit Hilfe von Piperidin; sie ergab prächtig krystallisierende farbige Verbindungen.

So lassen sich zwei Mol 2,4-Dinitro-toluol mit einer Molekel Terephtalaldehyd zu dem roten 2,4,2′,4′-Tetranitro-p-di-styryl-benzol (I) kondensieren.



I



II

[1]) *A. von Baeyer*, B. **15**, 52 (1882); *P. Ruggli* und *A. Bolliger*, Helv. **4**, 336 (1921). Eine neuere Diskussion bzw. Bestätigung der Formel geben *R. Kuhn*, *H. Katz* und *W. Franke*, Naturwiss. **22**, 808 (1934).

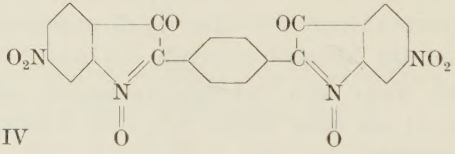
[2]) *P. Ruggli* und *A. Zimmermann*, Helv. **16**, 69 (1933).

Die Substanz bildet ein gut krystallisiertes gelbes Tetrabromid (Formel analog II), das aber beim Kochen mit Pyridin nicht Bromwasserstoff, sondern Brom abspaltet und das Ausgangsmaterial zurückgibt; es war daher zur weiteren Verarbeitung nicht brauchbar. Die Addition von Chlor stiess auf Schwierigkeiten, weil in dem einzigen guten Lösungsmittel, heissem Nitrobenzol, nur durch Abdestillieren etwas erhältlich war, und dies nur in Form von Harz. Schliesslich gelang die Chlorierung einer Suspension in heissem Eisessig, doch musste das Tetrachlorid (II) durch Wasser gefällt werden. Abweichend von den meisten Erfahrungen in der Stilbenreihe war es überhaupt nicht krystallisierbar, sondern bildete rein weisse amorphe Flocken, spielend löslich in allen organischen Lösungsmitteln. Trotz dieser Eigenschaft gab die Substanz beim Verkochen mit Pyridin unter glatter Abspaltung von zwei Mol Chlorwasserstoff das erwartete, wieder gut krystallisierte Tetranitro-p-di-chlorstyryl-benzol (III)[1]).

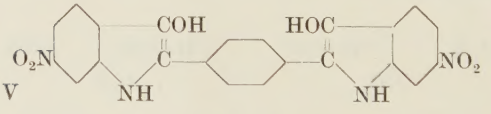
Da diese Substanz wieder die normale Schwerlöslichkeit zeigt, musste bei der Isatogen-Reaktion die Belichtung statt in Lösung in Pyridin-Suspension vorgenommen werden und dauerte entsprechend lange. Aus der Halogenfreiheit und den übrigen Eigenschaften geht hervor, dass das 6, 6′-Dinitro-2, 2′-p-phenylen-di-isatogen (IV) entstanden ist. Die Krystalle sind violettbraun und nur in viel heissem Nitrobenzol löslich. Durch Reduktion mit Phenylhydrazin konnte das entsprechende Di-indoxyl (V) nicht rein erhalten werden, wohl aber sein gut krystallisierendes Di-acetyl-derivat VI.

III

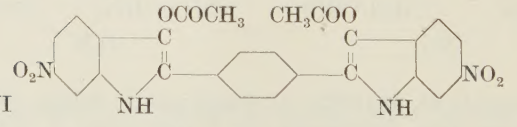
IV



V



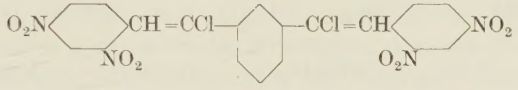
VI

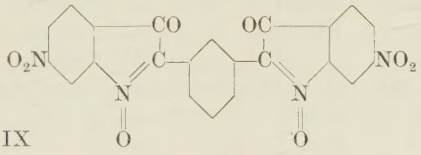


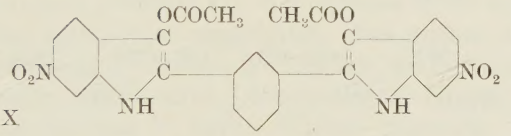
[1]) Die Stellung des Chlors an den inneren oder äusseren μ-Kohlenstoffatomen ist, wie bei allen ähnlichen Fällen, bisher unentschieden.

Die Kondensation von 2,4-Dinitro-toluol mit Iso-phtalaldehyd verlief noch erheblich besser als die mit Terephtal-aldehyd und alle ähnlichen Kondensationen, indem die Masse schon nach wenigen Minuten erstarrte und fast quantitativ das gelbe 2, 4, 2′, 4′-Tetranitro-m-di-styryl-benzol (VII) ergab. Sein Tetrachlorid (analog II, m- anstatt p-) zeigte ähnliche Eigenschaften wie dasjenige der p-Reihe und gab mit Pyridin das gelbe krystallisierende Tetranitro-m-di-chlorstyryl-benzol VIII, das beim Belichten in Pyridin in das rote 6, 6′-Dinitro-2, 2′-m-phenylen-di-isatogen (IX) überging. Die m-Reihe ist also weniger tieffarbig als die p-Reihe. Auch hier konnte durch Reduktion das Di-indoxyl nur als braunrotes Di-acetylderivat (X) rein isoliert werden.

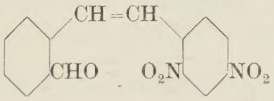
VII

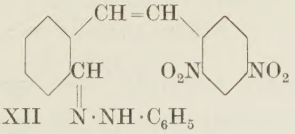
VIII 

IX 

X 

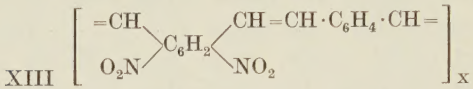
Bei der Kondensation von o-Phtalaldehyd mit Dinitro-toluol zeigt sich eine Abweichung, indem nur eine Aldehydgruppe die Kondensation eingeht. Man erhält den o-(2, 4-Dinitro-styryl)-benzaldehyd XI, der auch als 2,4-Dinitro-2′-aldehydo-stilben bezeichnet werden kann, in gelben Krystallen. Die freie Aldehyd-Gruppe lässt sich durch Bildung eines violettbraunen Phenylhydrazons (XII) nachweisen.

XI 

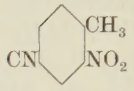
XII 

Die Kondensationen wurden weiterhin durch Verwendung anderer Nitrokörper variiert. 4,6-Dinitro-1,3-xylol gibt als zweiwertige Komponente mit dem gleichfalls zweiwertigen Terephtal-

aldehyd eine polymolekulare Kondensation, d. h. einen amorphen braunen Körper, für welchen die Struktur XIII in Frage kommt.



XIII

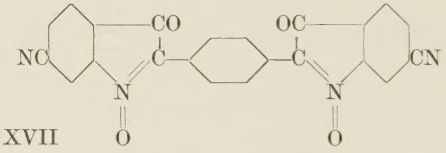


XIV

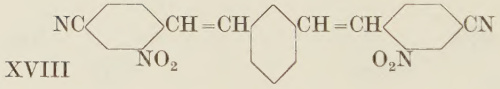
Die Kondensation von o-Nitro-p-tolunitril (XIV) mit Terephtalaldehyd führte mit guter Ausbeute zu dem hellbraunen 2, 2′-Dinitro-4, 4′-di-cyan-p-di-styryl-benzol XV. Sein farbloses Tetrachlorid wurde teils krystallisiert, teils amorph erhalten; beide Präparate gaben mit Pyridin dasselbe gelbe 2, 2′-Dinitro-4, 4′-dicyan-p-di-chlorstyryl-benzol (XVI). Das durch Belichten daraus erhaltene völlig unlösliche Di-isatogen XVII wurde nur in schlechter Ausbeute erhalten und konnte nicht gereinigt werden.

XV

XVI

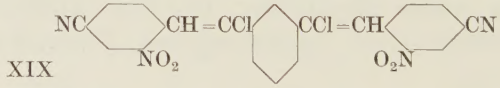


XVII

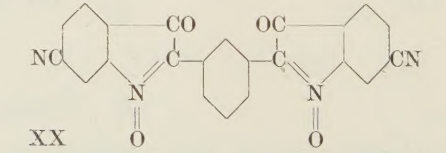


XVIII

Aus Nitro-tolunitril und Iso-phtalaldehyd entstand das gelbe Doppel-stilben XVIII, aus dessen Tetrachlorid mit Pyridin das citronengelbe Chlor-derivat XIX. Letzteres geht beim Belichten in das rotbraune Isatogen XX über.



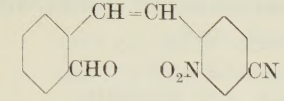
XIX



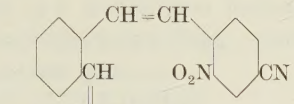
XX

o-Phtal-aldehyd kondensierte sich wieder nur mit einer Molekel o-Nitro-p-tolunitril. Der erhaltene hellgelbe (2-Nitro-4-cyan-o-styryl)-

benzaldehyd XXI gab ein rotes, besonders schön krystallisiertes Phenylhydrazon (XXII).



XXI



XXII

Experimenteller Teil.

2,4,2',4'-Tetranitro-p-di-styryl-benzol (Formel I).

2 g Terephtal-aldehyd und 7 g 2,4-Dinitro-toluol werden unter Zusatz von 15 Tropfen Piperidin im Ölbad am Steigrohr auf 160° erhitzt. Wenn die Masse geschmolzen ist, beginnt die Reaktion unter Abscheidung von Wasser; drei Minuten später beginnt die Abscheidung von Krystallen, worauf die ganze Masse in wenigen Minuten fest wird. Man hält noch dreiviertel Stunden bei 160° und kocht dann zweimal mit Alkohol und viermal mit Eisessig aus. Es hinterbleiben 4 g dunkelrote Krystalle, die aus Nitrobenzol umkrystallisiert werden; Ausbeute 56% der Theorie. Rote Nadeln vom Smp. 294°, fast unlöslich in den meisten Lösungsmitteln, mässig löslich in Pyridin, leicht löslich in heissem Nitrobenzol.

3,779 mg Subst. gaben 7,920 mg CO_2 und 1,100 mg H_2O
7,778 mg Subst. gaben 0,812 cm³ N_2 (13°, 740 mm)

$C_{22}H_{14}O_8N_4$	Ber. C 57,12	H 3,06	N 12,12%
	Gef. „ 57,16	„ 3,26	„ 12,13%

Tetrachlorid[1]) (Formel II). 5 g wurden in 30 cm³ Eisessig suspendiert und bei 110° Chlor eingeleitet. Bei gutem Licht war nach einer Stunde alles gelöst. Da nach Erkalten weder durch Eindunsten noch durch Zusatz organischer Lösungsmittel Krystalle zu erhalten waren, wurde die Lösung in kaltes Wasser gegossen. Die abgeschiedenen rein weissen Flocken wurden abgesaugt, auf Ton gebracht und im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet. Durch schärfere Trocknung konnte keine nennenswerte Gewichtsabnahme mehr erreicht werden. Ausbeute 6,5 g, also quantitativ. Die Substanz zeigt einen niedrigen Schmelzpunkt (92—99° unscharf) und löst sich spielend in allen organischen Lösungsmitteln, ohne zu krystallisieren. Ihr Chlorgehalt wurde zu niedrig gefunden, doch konnte sie ohne weiteres zu den folgenden Umsetzungen benutzt werden.

$C_{22}H_{14}O_8N_4Cl_4$ Ber. Cl 23,48 Gef. Cl 20,84; 20,76%

2,4,2',4'-Tetranitro-p-di-chlorstyryl-benzol (Formel III).

6,5 g des oben beschriebenen Tetra-chlorids werden in 30 cm³ Pyridin gelöst und vier Stunden lang gekocht. Bereits nach 10 Mi-

[1]) Das analoge Tetrabromid wird am besten in kochender Äthylenbromid-Lösung erhalten.

nuten bilden sich Krystalle und nach Erkalten erstarrt die ganze Masse zu einem gelben Krystallbrei. Nach Absaugen und Waschen mit Alkohol verbleiben 5 g, die aus Nitrobenzol in gelben Blättchen vom Smp. 248° krystallisieren. Ausbeute 88%.

4,241 mg Subst. gaben 2,305 mg AgCl

$C_{22}H_{12}O_8N_4Cl_2$ Ber. Cl 13,35 Gef. Cl 13,44%

6,6'-Dinitro-2,2'-p-phenylen-di-isatogen (Formel IV).

11 g Tetranitro-p-di-chlorstyryl-benzol wurden in 460 cm³ heissem Pyridin gelöst und auf eine Anzahl Reagensgläser verteilt, wobei die Substanz beim Erkalten wieder auskrystallisierte. Nach gutem Verschluss wurden die Suspensionen unter gelegentlichem Umrühren sieben Monate dem Sonnenlicht ausgesetzt. Die gelben Krystalle verwandelten sich dabei anfangs rasch, später langsam in das dunkelbraune Isatogen, das nach Absaugen und Waschen mit Alkohol in einer Ausbeute von 7 g oder 73% der Theorie erhalten wurde. Nach dem Umkrystallisieren aus der dreissigfachen Menge heissen Nitrobenzols bildet es violettbraune Krystalle vom Smp. 294°. Die Substanz ist halogenfrei.

3,471 mg Subst. gaben 7,305 mg CO_2 und 0,686 mg H_2O

3,089 mg Subst. gaben 0,325 cm³ N_2 (18,9°, 747 mm)

$C_{22}H_{10}O_8N_4$ Ber. C 57,63 H 2,20 N 12,23%

Gef. „ 57,40 „ 2,21 „ 12,09%

Reduktion des Dinitro-p-phenylen-di-isatogens (IV) mit Phenylhydrazin. Di-acetylderivat des Dinitro-p-phenylen-di-indoxyls (VI).

Eine Suspension von 1 g des beschriebenen Isatogens in 25 cm³ Alkohol wurde unter Zusatz von 1 g Phenylhydrazin auf dem Wasserbad erwärmt. Unter Stickstoffentwicklung ging die Reduktion bis zur klaren Lösung vor sich. Nach Zugabe von etwas Tierkohle wurde noch eine halbe Stunde gekocht, filtriert und die Tierkohle mit Alkohol ausgekocht. Die Filtrate wurden auf 25 cm³ eingedampft, mit 10 Tropfen Wasser versetzt und über Nacht stehen gelassen. Nach Absaugen erhielt man 0,7 g schwarzes Pulver, das wiederholt mit Alkohol ausgekocht wurde. Das verbleibende Indoxylderivat war nur in Pyridin löslich und konnte durch Eindunsten gewonnen werden, schien aber nicht rein zu sein. Es zersetzte sich erst über freier Flamme.

Das Produkt wurde daher acetyliert, indem 0,7 g mit 7 cm³ Essigsäure-anhydrid und 1,4 g wasserfreiem Natriumacetat zwei Stunden gekocht wurden. Nach erfolgter Lösung schieden sich orangefarbene Krystalle ab, die nach Erkalten abgesaugt, mit etwas Eisessig und mit heissem Wasser gewaschen wurden. Die Essigsäure-anhydrid- und Eisessig-Mutterlauge gaben nach Eingiessen in 50-proz. Alkohol weitere 0,2 g derselben Substanz; Ausbeute quantitativ.

Aus Nitrobenzol krystallisiert das Diacetyl-derivat (VI) in glänzenden rotbraunen Nadeln, die sich oberhalb 280° allmählich zu einer schwarzen Masse zersetzen.

4,672 mg Subst. gaben 10,350 mg CO_2 und 1,520 mg H_2O
3,847 mg Subst. gaben 0,368 cm³ N_2 (16°, 747 mm)
$C_{26}H_{18}O_8N_4$ Ber. C 60,68 H 3,53 N 10,90%
Gef. „ 60,42 „ 3,64 „ 11,11%

2,4,2',4'-Tetranitro-m-di-styryl-benzol (Formel VII).

2 g Iso-phtalaldehyd und 7 g 2,4-Dinitro-toluol werden mit 15 Tropfen Piperidin im Ölbad am Steigrohr auf 150° erhitzt. Die Reaktion beginnt sofort unter Aufschäumen und nach fünf Minuten ist die ganze Masse fest geworden. Zur Sicherheit hielt man die Temperatur noch zwei Stunden auf 150°. Nach dreimaligem Auskochen mit je 10 cm³ Alkohol und viermaligem mit je 10 cm³ Eisessig blieben 7,5 g gelbe Krystalle zurück; Ausbeute 97% der Theorie. Gelbe Krystalle aus Nitrobenzol, Smp. 243°.

4,640 mg Subst. gaben 9,730 mg CO_2 und 1,320 mg H_2O
3,338 mg Subst. gaben 0,352 cm³ N_2 (17,4°, 748 mm)
$C_{22}H_{14}O_8N_4$ Ber. C 57,12 H 3,06 N 12,12%
Gef. „ 57,19 „ 3,18 „ 12,20%

Tetrachlorid: In eine Suspension von 20 g des soeben beschriebenen Tetranitro-m-di-styryl-benzols in 150 cm³ Eisessig wird bei 115° Chlor eingeleitet, worauf bei guter Beleuchtung nach zwei Stunden Lösung eintritt. Die filtrierte Lösung wird in 700 cm³ Wasser gegossen, wobei sich das Tetrachlorid als amorpher hellrosa gefärbter Niederschlag abscheidet, der nach dem Trocknen 26 g wiegt (93%). Da das Produkt nicht weiter gereinigt werden konnte, ist der Chlorgehalt etwas zu tief. Schmelzpunk unscharf 90—108°.

$C_{22}H_{14}O_8N_4Cl_4$ Ber. Cl 23,48 Gef. Cl 21,60%

2,4,2',4'-Tetranitro-m-di-chlorstyryl-benzol (Formel VIII).

17 g Tetrachlorid werden mit 60 cm³ Pyridin fünf Stunden lang gekocht. Nach zwei Stunden beginnt bereits die Krystallisation. Nach Stehen über Nacht haben sich 8,7 g gelbe Krystalle abgeschieden, die aus Pyridin umkrystallisiert den Smp. 215° zeigen.

5,760 mg Subst. gaben 3,160 mg AgCl
$C_{22}H_{12}O_8N_4Cl_2$ Ber. Cl 13,35 Gef. Cl 13,57%

6,6'-Dinitro-2,2'-m-phenylen-di-isatogen (Formel IX).

13 g des soeben beschriebenen Tetranitro-m-di-chlorstyryl-benzols wurden in einem Liter technischem, aber hellem Pyridin gelöst und in Reagensgläsern der Sonne ausgesetzt. Nach einigen Wochen war die Reaktion beendet und es liessen sich 7 g Isatogen abfiltrieren; Ausbeute 62% der Theorie. Durch Umkrystallisieren aus der 30-fachen Menge Nitrobenzol erhält man tiefrote Kryställchen vom Smp. 289° (Zers.).

4,329 mg Subst. gaben 9,410 mg CO_2 und 0,980 mg H_2O
3,273 mg Subst. gaben 0,343 cm³ N_2 (17°, 749 mm)
$C_{22}H_{10}O_8N_4$ Ber. C 57,63 H 2,20 N 12,23%
Gef. „ 57,01 „ 2,53 „ 12,16%

Reduktion des Dinitro-m-phenylen-di-isatogens. Di-acetylderivat des Dinitro-m-phenylen-di-indoxyls (Formel X).

Zu der Suspension von 2 g Isatogen in 50 cm³ Alkohol gab man 2,5 g Phenylhydrazin, worauf beim Erwärmen auf dem Wasserbad unter Stickstoffentwicklung in etwa zwei Stunden eine klare dunkelrote Lösung entstand, die eine halbe Stunde mit etwas Tierkohle gekocht wurde. Nach Filtration und Auskochen der Kohle mit Alkohol wurde auf 30 cm³ eingedampft und mit 10 Tropfen Wasser versetzt, worauf sich über Nacht 1,4 g dunkle Krystalle abschieden; aus der Mutterlauge liessen sich weitere 0,3 g fällen. Die Substanz war aus Alkohol unter nachträglichem Zusatz von etwas Wasser umkrystallisierbar und schmolz bei 266° (bei 280° Aufschäumen), war aber nur als Acetylderivat rein zu erhalten.

1 g rohes Indoxyl wurden mit 10 cm³ Essigsäure-anhydrid gekocht, wobei eine hellbraune Lösung entstand, aus der sich in wenigen Minuten braunrote Krystalle abschieden, die mit Alkohol gewaschen wurden; 0,6 g. Aus dem Filtrat liessen sich mit Alkohol-Wasser weitere 0,3 g fällen. Smp. 304° nach Umkrystallisieren aus Nitrobenzol.

5,144 mg Subst. gaben 11,430 mg CO_2 und 1,650 mg H_2O
4,792 mg Subst. gaben 0,462 cm³ N_2 (26°, 744 mm)
$C_{26}H_{10}O_4N_4$ Ber. C 60,68 H 3,53 N 10,90%
Gef. „ 60,60 „ 3,59 „ 10,77%

o-(2,4-Dinitro-styryl)-benzaldehyd (Formel XI).

2 g o-Phtalaldehyd und 5,5 g 2,4-Dinitro-toluol werden mit 6 Tropfen Piperidin am Steigrohr auf 160° erhitzt. Wenn die Masse geschmolzen ist und die Reaktion unter Aufkochen eingesetzt hat, hält man die Temperatur eine halbe Stunde lang auf 140—145°. Die Farbe wird dunkel braunrot, die Masse erstarrt aber erst beim Erkalten. Sie wird so lange mit Alkohol ausgekocht, bis dieser farblos abläuft. Es hinterbleiben 2 g gelbe Krystalle, die nach Umlösen aus der 15-fachen Menge Eisessig bei 186° schmelzen.

4,577 mg Subst. gaben 10,05 mg CO_2 und 1,34 mg H_2O
5,182 mg Subst. gaben 0,418 cm³ N_2 (17°, 738 mm)
$C_{15}H_{10}O_5N_2$ Ber. C 60,38 H 3,35 N 9,40%
Gef. „ 60,50 „ 3,27 „ 9,22%

Phenylhydrazon (Formel XII). 2 g werden in 80 cm³ heissem Eisessig gelöst und 0,8 g Phenylhydrazin in 10 cm³ Eisessig zugegeben. Die hellgelbe Lösung färbt sich augenblicklich dunkelrot und scheidet nach wenigen Minuten das Phenylhydrazon

in schönen glänzenden braunvioletten Blättchen aus; Ausbeute 2,8 g oder 88% der Theorie. Nach Umkrystallisieren aus Xylol liegt der Schmelzpunkt bei 193°.

3,385 mg Subst. gaben 0,432 cm³ N_2 (25°, 740 mm)
$C_{21}H_{16}O_4N_4$ Ber. N 14,43 Gef. N 14,23%

2,2'-Dinitro-4,4'-di-cyan-p-di-styryl-benzol (Formel XV).

4 g Terephtal-aldehyd und 10 g o-Nitro-p-tolunitril werden mit 30 Tropfen Piperidin langsam auf 165° erhitzt. Bei dieser Temperatur beginnt die Reaktion, worauf die ganze Masse nach fünf Minuten erstarrt. Man hält noch eine Stunde bei 150—160° und kocht dann mit Alkohol und Eisessig aus, wobei 11 g eines orangefarbenen Krystallpulvers zurückbleiben. Ausbeute 87% der Theorie. Nach Umkrystallisieren aus der zehnfachen Menge Nitrobenzol sintert der Körper bei 350° unter Zersetzung.

4,021 mg Subst. gaben 10,035 mg CO_2 und 1,430 mg H_2O
3,017 mg Subst. gaben 0,353 cm³ N_2 (20°, 742 mm)
$C_{22}H_{14}O_4N_4$ Ber. C 68,22 H 3,34 N 13,26%
Gef. „ 68,06 „ 3,64 „ 13,31%

Tetrachlorid. In eine Suspension von 5 g Dinitro-dicyan-p-di-styryl-benzol in 100 cm³ Eisessig wird bei 110° Chlor eingeleitet. Der grösste Teil der Substanz geht in Lösung, während sich weisse Krystalle abscheiden, die nach drei Stunden ein einheitliches Aussehen zeigen. Nach Absaugen und Waschen mit Eisessig und Alkohol erhält man 1,2 g krystallisiertes Tetrachlorid, das nach Umlösen aus Nitrobenzol den Smp. 278° aufweist.

7,389 mg Subst. gaben 7,455 mg AgCl
$C_{24}H_{14}O_4N_4Cl_4$ Ber. Cl 25,15 Gef. Cl 25,16%

Die Eisessig-Mutterlauge von der Chlorierung scheidet beim Eingiessen in Wasser weitere 4,5 g Tetrachlorid ab, die amorph erhalten werden.

2,2'-Dinitro-4,4'-dicyan-p-di-chlorstyryl-benzol (Formel XVI).

4,25 g krystallisiertes Tetrachlorid (oder 5 g amorphes Produkt) werden mit 25 cm³ Pyridin vier Stunden gekocht. Nach einer Stunde scheiden sich gelbe Krystalle ab, die nach Erkalten abgesaugt und mit Alkohol gewaschen werden. Sie schmelzen nach Umkrystallisieren aus Pyridin in beiden Fällen bei 296° (Mischprobe ebenso). Die Anwendung von krystallisiertem oder amorphem Tetrachlorid führt also zu demselben Produkt, nur beträgt die Ausbeute aus krystallisiertem 94%, aus amorphem 50% der Theorie. Die Substanz ist lichtempfindlich und färbt sich — vermutlich infolge beginnender Isatogenbildung — allmählich an der Oberfläche dunkel.

5,381 mg Subst. gaben 3,175 mg AgCl
$C_{24}H_{12}O_4N_4Cl_2$ Ber. Cl 14,44 Gef. Cl 14,60%

6,6'-Di-cyan-2,2'-p-phenylen-di-isatogen (Formel XVII?).

4 g Dinitro-dicyan-p-di-chlorstyryl-benzol (voriges Präparat) werden in 260 cm³ heissem Pyridin gelöst, auf Reagensgläser verteilt und nach Erkalten ohne Rücksicht auf ausgeschiedene Substanz vier Monate der Sonne ausgesetzt. Die gelben Krystalle verwandeln sich allmählich in ein braunviolettes Pulver, das nur mit einer Ausbeute von 0,4 g erhalten wurde. Es zeigte keinen Schmelzpunkt, sondern färbte sich oberhalb 300° schwarz. Da es auch in Nitrobenzol unlöslich war, konnte es nicht gereinigt werden.

2,2'-Dinitro-4,4'-dicyan-m-di-styryl-benzol (Formel XVIII).

Die Kondensation von 2 g Iso-phtalaldehyd und 5 g o-Nitro-p-tolunitril verläuft rasch bei 160° und hinterlässt nach Auskochen mit Alkohol 5,5 g Krystallpulver, das aus Nitrobenzol in gelben Blättchen vom Smp. 298° krystallisiert.

4,897 mg Subst. gaben 12,245 mg CO_2 und 1,53 mg H_2O
3,887 mg Subst. gaben 0,453 cm³ N_2 (19°, 736 mm)
$C_{24}H_{14}O_4N_4$ Ber. C 68,22 H 3,34 N 13,26%
Gef. „ 68,20 „ 3,50 „ 13,18%

Das aus einer Suspension von 5 g in 40 cm³ Eisessig bei zweistündigem Chlorieren in der Hitze entstehende Tetrachlorid scheidet sich schon in der Wärme in hellrosa gefärbten Krystallen aus, die nach Umlösen aus Nitrobenzol den Smp. 248° zeigen. Die Eisessig-Mutterlauge gibt nach Eingiessen in Wasser einen weiteren Anteil in amorpher Form (Schmelzpunkt unscharf 80 –100°).

$C_{24}H_{14}O_4N_4Cl_4$ Ber. Cl 25,16 Gef. Cl 25,26%

2,2'-Dinitro-4,4'-dicyan-m-di-chlorstyryl-benzol (Formel XIX).

10 g krystallisiertes oder amorphes Tetrachlorid werden mit 50 cm³ Pyridin 4 Stunden lang gekocht. Die Ausbeute beträgt aus beiden 62% der Theorie. Die aus Pyridin umkrystallisierten grünstichig gelben Krystalle schmelzen bei 268°.

4,444 mg Subst. gaben 2,647 mg AgCl
$C_{24}H_{12}O_4N_4Cl_2$ Ber. Cl 14,44 Gef. Cl 14,73%

6,6'-Di-cyan-2,2'-m-phenylen-di-isatogen (Formel XX).

11 g der vorigen Verbindung wurden in 500 cm³ heissem Pyridin gelöst und in Reagensgläsern ohne weitere Erwärmung belichtet. Nach 4½ Monaten erhielt man 1.8 g des rotbraunen Isatogens, das auch nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Nitrobenzol keinen scharfen Schmelzpunkt zeigt, sondern sich bei etwa 270° schwarz zu färben beginnt und bei etwa 300° unter weiterer Zersetzung sintert.

$C_{24}H_{10}O_4N_4$ Ber. N 13,40 Gef. N 13,29%

(2-Nitro-4-cyan-o-styryl)-benzaldehyd (Formel XXI).

2 g o-Phtalaldehyd und 2,5 g o-Nitro-p-tolunitril werden mit 8 Tropfen Piperidin eine halbe Stunde auf 160° erhitzt. Aus der dunklen harzigen Masse krystallisieren beim Aufkochen mit Alkohol 0,7 g gelbe Krystalle, die aus einem Gemisch von Alkohol und Eis-

essig (2 : 1) umkrystallisiert werden. Hellgelbe verfilzte Nadeln vom Smp. 210°.

4,488 mg Subst. gaben 11,353 mg CO_2 und 1,560 mg H_2O
2,726 mg Subst. gaben 0,243 cm³ N_2 (19°, 739 mm)
$C_{16}H_{10}O_3N_2$ Ber. C 69,04 H 3,62 N 10,07%
Gef. „ 68,99 „ 3,89 „ 10,11%

Das Phenylhydrazon (XXII) wird aus 1 g in 40 cm³ heissem Eisessig und 0,4 g Phenylhydrazin in 5 cm³ Eisessig dargestellt. Nach Zusatz einiger Tropfen Wasser scheiden sich 1,1 g prachtvolle rote Nadeln aus. Aus Eisessig umkrystallisiert Smp. 182°.

3,548 mg Subst. gaben 0,494 cm³ N_2 (25°, 741 mm)
$C_{22}H_{16}O_2N_4$ Ber. N 15,22 Gef. N 15,52%

Curriculum vitae.

Ich, *Eberhard Werner Wolff* wurde am 8. Juni 1909 in Basel geboren als Sohn des Professors Dr. Gustav Wolff aus Karlsruhe und seiner Gattin Elsbeth, geborene Voretzsch. Ich besuchte die Missions- und Primarschule in Basel, dann das hiesige humanistische Gymnasium und zuletzt das humanistische Gymnasium in Lörrach (Baden), wo ich Ostern 1927 das Reifezeugnis erhielt.

Seit dem Sommer-Semester 1927 studierte ich ununterbrochen an der hiesigen Universität und begann im Winter-Semester 1932/33 unter der Leitung von Herrn Professor Dr. P. Ruggli die vorliegende Arbeit, die im November des Jahres 1935 ihren Abschluss fand.

Im Jahre 1933 erhielt ich das Bürgerrecht der Gemeinde Riehen, Kanton Basel-Stadt.

Während meiner Studienzeit besuchte ich Vorlesungen und Practica der Herren Professoren Bernoulli, Bürki, Buxtorf, Edlbacher, Erlenmeyer, Fichter, Hagenbach, Janner, Matthis, Mohrmann, Niethammer, Ostrowski, Reinhard, Ruggli, Rupe, Spiess, Spiro, Wolff und Zschokke.

Allen meinen verehrten Lehrern bin ich zu grösstem Dank verpflichtet. Besonderen Dank schulde ich Herrn Professor Ruggli für die Zuweisung des Themas und für das fördernde Interesse, das er meiner Arbeit immer entgegenbrachte.